



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77851

Hiroo TAKIZAWA, *et al.*

Appln. No.: 10/678,301

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 4148

Examiner: Not Yet Known

Filed: October 6, 2003

For: NON-RESONANT TWO-PHOTON ABSORBING MATERIAL, NON-RESONANT TWO-PHOTON EMITTING MATERIAL, AND METHOD FOR INDUCING ABSORPTION OR GENERATING EMISSION OF NON-RESONANT TWO PHOTONS BY USING THE MATERIAL

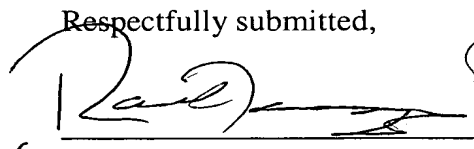
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of the priority documents.

Respectfully submitted,


REG. NO. 47,125
for Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-293720
Japan 2003-065580
Japan 2003-071874
Japan 2003-071875

Date: JAN 26 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

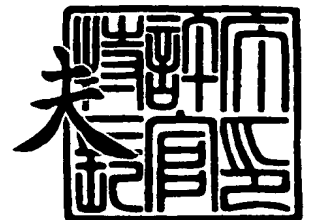
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 3 7 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 3 7 2 0]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2604

【提出日】 平成14年10月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B 23/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 滝沢 裕雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 谷 武晴

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非共鳴 2 光子吸収化合物、非共鳴 2 光子発光化合物及びそれによる非共鳴 2 光子吸収誘起方法及び発光発生方法

【特許請求の範囲】

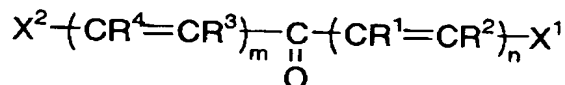
【請求項 1】 分子間会合状態にて非共鳴 2 光子吸収を行うことを特徴とする非共鳴 2 光子吸収化合物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の化合物がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または下記一般式 (1) にて表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非共鳴 2 光子吸収化合物。

一般式 (1)

【化 1】

一般式 (1)

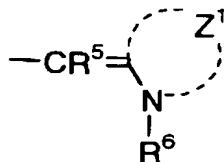


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。 n および m はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 n および m が 2 以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、 n 、 m 同時に 0 となることはない。 X^1 および X^2 は独立に、アリール基、ヘテロ環基、または一般式 (2) で表される基を表す。

一般式 (2)

【化 2】

一般式 (2)



式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、 Z^1 は 5 または 6 員環を形成する原子群を表し、縮環していてもよい。

【請求項 3】請求項 1 または 2 で表される化合物であり、2 光子発光することとを特徴とする非共鳴 2 光子発光化合物。

【請求項 4】請求項 1 または 2 で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して 2 光子吸収を誘起することとを特徴とする非共鳴 2 光子吸収誘起方法。

【請求項 5】請求項 3 で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴 2 光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする発光発生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴 2 光子吸収断面積が大きく、非共鳴 2 光子吸収により生成した励起状態からの発光効率の大きな有機非線形光学材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の 2 乗、3 乗あるいはそれ以上に比例する非線形な光学応答のことであり、印加する光電場の 2 乗に比例する 2 次の非線形光学効果としては、第二高調波発生 (SHG)、光整流、フォトリフレクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の 3 乗に比例する 3 次の非線形光学効果としては第三高調波発生 (THG)、光カー効果、自己誘起屈折率変化、2 光子吸収などが挙げられる。

【0003】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性の

コントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも 3 次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴 2 光子吸収および非共鳴 2 光子発光が注目を集めている。2 光子吸収とは、化合物が 2 つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で 2 光子の吸収が起こる場合を非共鳴 2 光子吸収という。また、非共鳴 2 光子発光とは、非共鳴 2 光子吸収により生成した励起分子が、その励起状態の輻射失活過程において発する発光をいう。なお、以下の記述において特に明記しなくても 2 光子吸収および 2 光子発光とは非共鳴 2 光子吸収および非共鳴 2 光子発光を指す。

【0005】

ところで、非共鳴 2 光子吸収の効率は印加する光電場の 2 乗に比例する（2 光子吸収の 2 乗特性）。このため、2 次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで 2 光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では 2 光子の吸収は全く起こらない。一方、3 次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ 2 光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために 2 光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴 2 光子吸収では、この 2 乗特性に由来して空間内部の 1 点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。通常、非共鳴 2 光子吸収を誘起する場合には、化合物の（線形）吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。化合物の（線形）吸収帯が存在しない、いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴 2 光子吸収の 2 乗特性のために試料内部の 1 点を極めて高い空間分解能で励起できるため、非共鳴 2 光子吸収および非共鳴 2 光子発光は生体組織の 2 光子造影や 2 光子フォトダイナミックセラピー（PDT）などの応用面で期待されている。また、非共鳴 2 光子吸収、2 光子発光を用いると、入射した光子のエネルギー

ーよりも高いエネルギーの光子を取り出せるため、波長変換デバイスという観点からアップコンバージョンレージングに関する研究も報告されている。

【0006】

効率良く2光子発光やアップコンバージョンレージングを示す有機化合物として、いわゆるスチルバゾリウム誘導体が知られている(He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3703[非特許文献1]、He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2433[非特許文献2]、He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 3549[非特許文献3]、He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81, 2529[非特許文献4]、Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, 39[非特許文献5]、Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000, 10, 2025[非特許文献6]、Zhou, G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001, 40, 1250[非特許文献7])。また、ある特定の構造を有するスチルバゾリウム化合物の2光子発光を用いた種々の応用例はWO9709043[特許文献1]に記載されている。

【0007】

非共鳴2光子発光を利用して生体組織の造影、フォトダイナミックセラピー、アップコンバージョンレージング等の応用を行う場合、用いる有機化合物の2光子吸収効率(2光子吸収断面積)および2光子吸収により生じた励起状態からの発光効率は高いことが必要である。同一の有機化合物を用いて2倍の2光子発光強度を得るためには、2光子吸収の2乗特性のために4倍の励起光強度が必要になる。ところが、過度に強いレーザー光を照射すると、例えば生体組織の光損傷を招いたり、また2光子発光色素そのものが光劣化を起こしてしまう可能性が高くなるため望ましくない。従って、弱い励起光強度で強い2光子発光を得るためには、効率よく2光子吸収を行い2光子発光を発する有機化合物の開発が必要である。スチルバゾリウム誘導体の2光子発光効率は、実地的な使用に対しては未だ十分な性能を満たしていない。

【0008】

【非特許文献1】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995年, 6
7巻, 3703頁

【非特許文献2】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1995年, 6
7巻, 2433頁

【非特許文献3】

He, G. S. et al., Appl. Phys. Lett. 1996年, 6
8巻, 3549頁

【非特許文献4】

He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81巻, 2
529頁

【非特許文献5】

Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics
1999年, 21巻, 39頁

【非特許文献6】

Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000年, 10巻,
2025頁

【非特許文献7】

Zhou, G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001年,
40巻, 1250頁

【特許文献1】

国際公開 9709043パンフレット

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上に述べたように、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を利用すると、極めて高い空間分解能を特徴とする種々の応用が可能であるが、現時点で利用可能な2光子発光化合物では、2光子吸収能が低く、また2光子発光効率も悪いた

め、2光子吸収および2光子発光を誘起する励起光源としては非常に高出力のレーザーが必要である。

【0010】

本発明の目的は、効率良く2光子を吸収する有機材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供すること、および発光強度の大きな2光子発光を示す有機材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

発明者らの鋭意検討の結果、高い2光子吸収断面積には2光子吸収部位同士の相互作用が有効なことを突き止め、その実現のためには分子間会合の利用が有効であることを見出した。

よって、本発明の上記目的は、下記的手段により達成された。

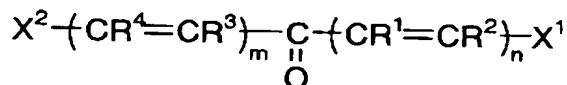
- (1) 分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物。
- (2) (1) 記載の化合物がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または下記一般式(1)にて表されることを特徴とする(1)記載の化合物。

一般式(1)

【0012】

【化3】

一般式(1)



【0013】

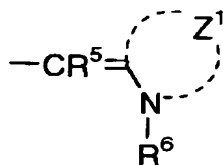
式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。 n および m はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 n および m のそれぞれが2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、 n 、 m 同時に0となることはない。 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基、または一般式(2)で表される基を表す。

一般式 (2)

【0014】

【化4】

一般式 (2)



【0015】

式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 Z^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

(3) (1) 記載の化合物がシアニン色素または一般式 (1) にて表されることを特徴とする (2) 記載の化合物。

(4) (1) 記載の化合物がシアニン色素であることを特徴とする (2) 記載の化合物。

(5) (1) 記載の化合物が一般式 (1) にて表されることを特徴とする (2) 記載の化合物。

(6) 一般式 (1) で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して環を形成することを特徴とする (2) (3)、または (5) 記載の化合物。

(7) 一般式 (1) で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して、カルボニル基と共にシクロペンタノン環を形成することを特徴とする (6) 記載の化合物。

(8) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 、 X^2 がアリール基であることを特徴とする (2)、(3)、(5)、(6) または (7) 記載の化合物。

(9) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が4位にアミノ基が置換したアリール基であることを特徴とする (8) 記載の化合物。

(10) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式 (2) で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾ

リン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環のいずれかで表されることを特徴とする (2)、(3)、(5)、(6) または (7) 記載の化合物。

(11) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式 (2) で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環のいずれかで表されることを特徴とする (10) 記載の化合物。

(12) (1) ~ (11) 記載で、2光子発光することを特徴とする化合物。

(13) (1) ~ (11) 記載の化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起することを特徴とする2光子吸収の誘起方法。

(14) (1) ~ (11) 記載の化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、生成した励起状態から発光を発生させることを特徴とする非共鳴2光子発光発生方法。

(15) (1) ~ (11) 記載の化合物を溶液状態にて使用方法。

(16) (1) ~ (11) 記載の化合物を膜状態にて使用方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の非共鳴2光子吸収を行う化合物について詳しく説明する。

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0017】

本発明の化合物は分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物である。

色素発色団同士が特定の空間配置に、共有結合又は配位結合、あるいは種々の分子間力（水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）などの結合力によって固定されている状態を、一般的に会合（又は凝集）状態と称している。

本発明の化合物は分子間会合状態を取るもので、分子間力によって固定されている状態である。

【0018】

参考のため、以下に会合体の説明を行う。会合体については、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、第8章、第218～222頁、及び小林孝嘉著「J会合体（J-Aggregates）」ワールド・サイエンティフィック・パブリッシング社（World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.）、1996年刊）などに詳細な説明がなされている。

モノマーとは単量体を意味する。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

【0019】

会合体の構造の観点では、レンガ積み会合体において、会合体のずれ角が小さい場合はJ会合体と呼ばれるが、ずれ角が大きい場合はH会合体と呼ばれる。レンガ積み会合体については、ケミカル・フィジックス・レター（Chemical Physics Letters）、第6巻、第183頁（1970年）に詳細な説明がある。また、レンガ積み会合体と同様な構造を持つ会合体として梯子または階段構造の会合体がある。梯子または階段構造の会合体については、Zeitschrift für Physikalische Chemie、第49巻、第324頁、（1941年）に詳細な説明がある。

【0020】

また、レンガ積み会合体以外を形成するものとして、矢はず (Herring bone) 構造をとる会合体 (矢はず会合体と呼ぶことができる) などが知られている。

矢はず (Herring bone) 会合体については、チャールズ・ライヒ (Charles Reich) 著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第18巻、第3号、第335頁 (1974年) に記載されている。矢はず会合体は、会合体に由来する2つの吸収極大を持つ。

【0021】

分子間会合状態を取っているかどうかは、前記の通りモノマー状態からの吸収 (吸収 λ_{\max} 、 ϵ 、吸収形) の変化により確認することができる。

本発明の化合物は会合により短波長化 (H会合) しても長波長化 (J会合) してもその両方でもいずれでも良いが、J会合体を形成することがより好ましい。

【0022】

化合物の分子間会合状態は様々な方法に形成することができる。

例えば溶液系では、ゼラチンのようなマトリックスを添加した水溶液 (例えばゼラチン0.5wt%・化合物 10^{-4} M水溶液)、KClのような塩を添加した水溶液 (例えばKCl5%・化合物 2×10^{-3} M水溶液) に化合物を溶かす方法、良溶媒に化合物を溶かしておいて後から貧溶媒を加える方法 (例えばDMF-水系、クロロホルム-トルエン系等) 等が挙げられる。

また膜系では、ポリマー分散系、アモルファス系、結晶系、LB膜系等の方法が挙げられる。

さらに、バルクまたは微粒子 ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズ) 半導体 (例えばハロゲン化銀、酸化チタン等)、バルクまたは微粒子金属 (例えば金、銀、白金等) に吸着、化学結合、または自己組織化させることにより分子間会合状態を形成させることもできる。カラー銀塩写真における、ハロゲン化銀結晶上のシアニン色素 J 会合吸着による分光増感はこの技術を利用したものである。

分子間会合に関与する化合物数は2個であっても、非常に多くの化合物数であっても良い。

【0023】

本発明の分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物は好ましくは色素である。ここで色素とは、可視光領域(400~700nm)に吸収の一部を有する化合物に対する総称である。

本発明における前記色素としてはいかなるものでも良いが、例えば、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノ色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられる。

【0024】

好ましくは、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アリーリデン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられ、より好ましくはシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アリーリデン色素等、メチン色素が挙げられ、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、またはオキソノール色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0025】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

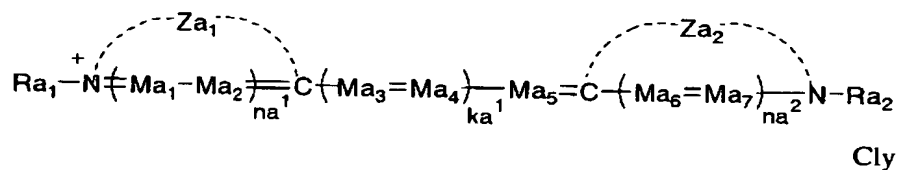
【0026】

本発明の化合物がシアニン色素の時、好ましくは下記一般式(3)にて表わされる。

【0027】

【化5】

一般式(3)



【0028】

式中、Za₁及びZa₂は各々5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。

Ra₁及びRa₂は各々、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数(以下C数という)1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n

ーブチル、*n*-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)を表し、好ましくは水素原子、アルキル基、スルホアルキル基を表し、より好ましくはアルキル基またはスルホアルキル基を表す。

Ma₁~Ma₇は各々メチン基を表わし、置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは例えばC数1~20のアルキル基(例えば、メチル、エチル、*i*-プロピル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、C数1~20のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、C数6~26のアリール基(例えば、フェニル、2-ナフチル)、C数0~20のヘテロ環基(例えば、2-ピリジル、3-ピリジル)、C数6~20のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ)、C数1~20のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、C数1~20のカルバモイル基(例えばN, N-ジメチルカルバモイル)、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、C数1~20のアルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団と環を形成することもできる。好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

na¹及びna²は0または1であり、好ましくは0である。ka¹は0から3までの整数を表わす。好ましくは0から2までの整数であり、より好ましくは0又は1である。ka¹が2以上の時、Ma₃、Ma₄は同じでも異なってもよい。

CI は電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

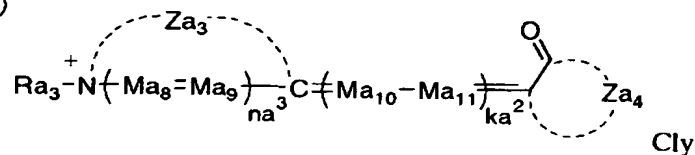
【0029】

本発明の化合物がメロシアニン色素の時、好ましくは下記一般式(4)で表わされる。

【0030】

【化6】

一般式(4)



【0031】

式中、Z_{a3}は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。Z_{a4}は酸性核を形成する原子群を表わす。R_{a3}は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基（以上好ましい例はR_{a1}、R_{a2}に同じ）を表わす。Ma₈~Ma₁₁は各々メチン基を表わす（好ましい例はMa₁~Ma₇に同じ）。n_a³は0または1である。k_a²は0から3までの整数を表わし、好ましくは0から2の整数を表し、より好ましくは1または2である。

k_a²が2以上の時、Ma₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

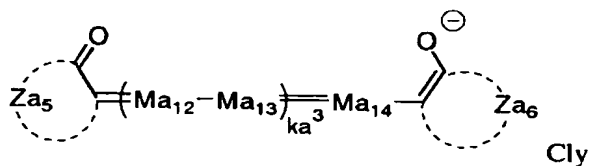
【0032】

本発明の色素がオキソノール色素の時、好ましくは下記一般式(5)で表わされる。

【0033】

【化7】

一般式(5)



【0034】

式中、Z_{a5}及びZ_{a6}は各々酸性核を形成する原子群を表わす。Ma₁₂~Ma₁₄は各々メチン基を表わす（以上好ましい例はMa₁~Ma₇に同じ）。k_a³は0から3までの

整数を表わし、好ましくは 0 から 2 の整数を表す。k a³が 2 以上の時、Ma₁₂、Ma₁₃は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【0035】

Za₁、Za₂及びZa₃としては炭素数 3 ～ 25 のオキサゾール核（例えば、2-3-メチルオキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3, 4-ジエチルオキサゾリル、2-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチルチオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-メチル-α-ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル)ベンゾオキサゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、炭素数 3 ～ 25 のチアゾール核（例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3-スルホプロピルチアゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3, 4-ジメチルチアゾリル、2-3, 4, 4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾリル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブチルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-メチル-β-ナフトチアゾリル、2-3-スルホプロピル-γ-ナフトチアゾリル、2-3-(1-ナフトキシエチル)ベンゾチアゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチ

アゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-ジメチル-5,6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる)、炭素数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1,3-ジエチルイミダゾリル、2-1,3-ジメチルイミダゾリル、2-1-メチルベンゾイミダゾリル、2-1,3,4-トリエチルイミダゾリル、2-1,3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1,3,5-トリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロ-1,3-ジメチルベンゾイミダゾリル、2-5,6-ジクロロ-1,3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1,3-ジスルホプロピル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、炭素数10~30のインドレニン核(例えば、3,3-ジメチルインドレニン)、炭素数9~25のキノリン核(例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1,3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1,8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなどが挙げられる)、炭素数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレナゾリルなどが挙げられる)、炭素数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなどが挙げられる)などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4,5-キノキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

これらは置換されても良く、置換基として好ましくは例えばアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、アリール基(例えば、フェニル)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル、3-ピリジル、1-ピロリル、2-チエニル)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、カルバモイル基(例えばN,

N-ジメチルカルバモイル)、スルホ基、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、シアノ基などが挙げられる。

好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核である。これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環としてはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフエン環等が挙げられる。

【0036】

Za₄、Za₅、Za₆は各々酸性核を形成するのに必要な原子群を表わし、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。具体的には、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソローダニン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキシインダゾリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ [3, 2-a] ピリミジン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ [1, 5-b] キナズロン、ピラゾロピリドン、3-ジシアノメチリデニル-3-フェニルプロピオニトリルなどの核が挙げられる。

好ましくは、ヒダントイン、ローダニン、バルビツール酸、2-オキサゾリン-5-オン、3-ジシアノメチリデニル-3-フェニルプロピオニトリルである。

【0037】

シアニン発色団、メロシアニン発色団またはオキソノール発色団の具体例としては、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Com

pounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊に記載のものが挙げられる。

【0038】

シアニン色素、メロシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21及び22頁の(XI)、(XII)に示されているもの(ただし n_{12} 、 n_{15} の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは0~4の整数)とする)が好ましい。

【0039】

また、本発明の化合物は下記一般式(1)にて表されることも好ましい。

【0040】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 として好ましくは水素原子またはアルキル基である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつか(好ましくは2つ)が互いに結合して環を形成してもよい。特に、 R^1 と R^3 が結合して環を形成することが好ましく、その際カルボニル炭素原子と共に形成する環が6員環または5員環または4員環であることが好ましく、5員環または4員環であることがより好ましく、5員環であることが最も好ましい。

【0041】

一般式(1)において、 n および m はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、好

ましくは1～4の整数を表す。ただし、 n 、 m 同時に0となることはない。
 n および m が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0042】

X^1 および X^2 は独立に、アリール基[好ましくはC数6～20、好ましくは置換アリール基（例えば置換フェニル基、置換ナフチル基、置換基の例として好ましくは Ma_1 ～ Ma_7 の置換基と同じ）であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、さらに好ましくはアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、最も好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したフェニル基を表す。その際複数の置換基が連結して環を形成しても良く、形成する好ましい環としてジュロリジン環が挙げられる。]、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、好ましくは3～8員環、より好ましくは5または6員環、例えばピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、カルバゾリル、フェノチアジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、より好ましくはインドリル、カルバゾリル、ピロリル、フェノチアジノ。ヘテロ環は置換していても良く、好ましい置換基は前記アリール基の際の例と同じ）、または一般式(2)で表される基を表す。

【0043】

一般式(2)中、 R^5 は水素原子または置換基（好ましい例は R^1 ～ R^4 と同じ）を表し、好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基（これらの置換基の好ましい例は R^1 ～ R^4 と同じ）を表し、好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）である。

【0044】

Z^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

形成されるヘテロ環として好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環

、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、ピリジン環であり、より好ましくはインドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環であり、最も好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環である。

Z¹ により形成されるヘテロ環は置換基を有しても良く、置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくはC数1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル）、シクロアルキル基（好ましくはC数3～20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）、アルキニル基（好ましくはC数2～20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1, 3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br、I）、アミノ基（好ましくはC数1～20、例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基（好ましくはC数1～20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル）、アルコキシ基（好ましくはC数1～20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（好ましくはC数6～26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ）、アルキルチオ基（好ましくはC数1～20、例えば、メチルチオ、エチルチオ）、アリールチオ基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ）、アルキルスルホニル基（好ま

しくはC数1～20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリースルホニル基(好ましくはC数6～20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンンスルホニル)、カルバモイル基(好ましくはC数1～20、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1～20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2～20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1～20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2～20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)であり、より好ましくは、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0045】

X¹ およびX² として好ましくはアリアル基または一般式(2)で表される基で表され、より好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリアルアミノ基が置換したアリアル基または一般式(2)で表される基で表される。

【0046】

本発明の分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行う化合物としては、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または一般式(1)にて表される化合物が好ましいが、より好ましくはシアニン色素または一般式(1)で表される化合物である。

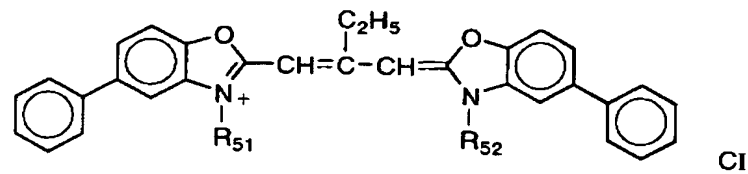
その際、非共鳴2光子吸収断面積(効率)の絶対値においては一般式(1)で表される化合物の方がより好ましく、非共鳴2光子吸収断面積の分子間会合形成によるエンハンスメントにおいてはシアニン色素の方がより好ましい。

【0047】

以下に、本発明で用いられる、分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行う化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

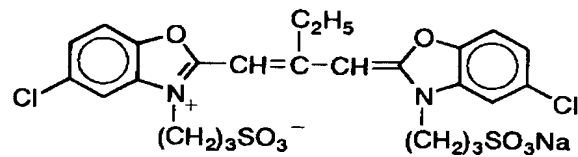
【0048】

【化 8】

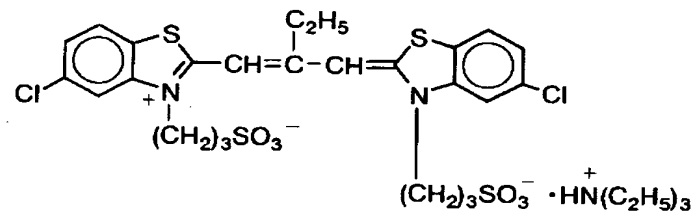


	R ₅₁	R ₅₂	Cl
D-1	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-(CH_2)_3SO_3^-$	Na ⁺
D-2	$-(CH_2)_2SO_3^-$	$-(CH_2)_2SO_3^-$	$HN^+ \text{ (benzene ring)}$
D-3	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	I ⁻
D-4	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$	(Br ⁻) ₃

D-5



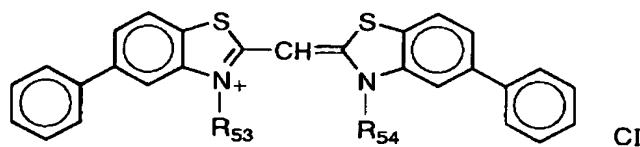
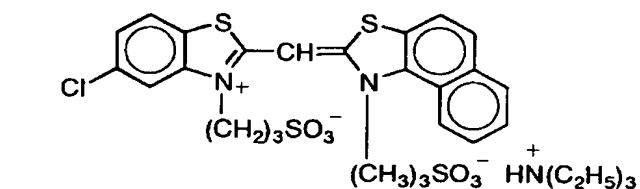
D-6



【0049】

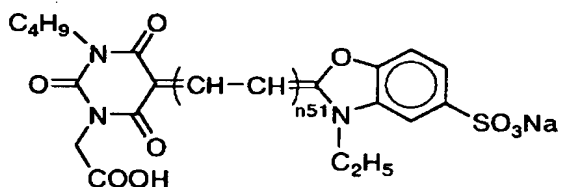
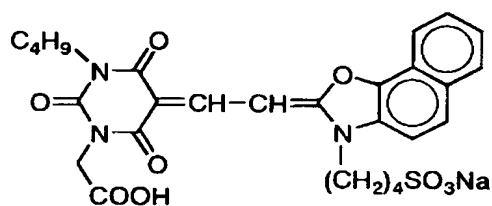
【化9】

D-7



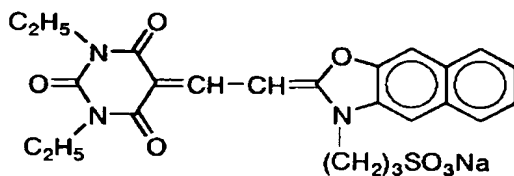
	R ₅₃	R ₅₄	Cl
D-8	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-9	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$
D-10	$-(CH_2)_4NH-C(=NH_2)-NH_2$	$-(CH_2)_4NH-C(=NH_2)-NH_2$	$(Br^-)_3$

D-11



	n ₅₁
D-12	1
D-13	2

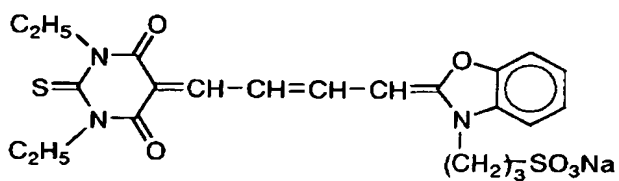
D-14



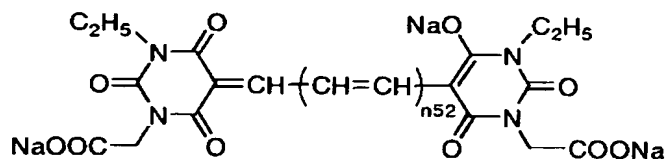
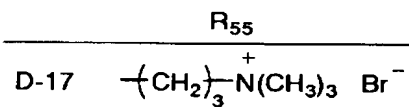
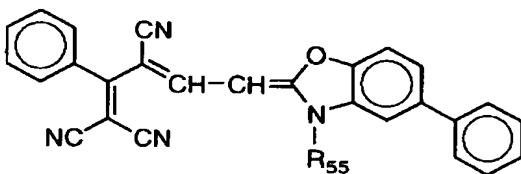
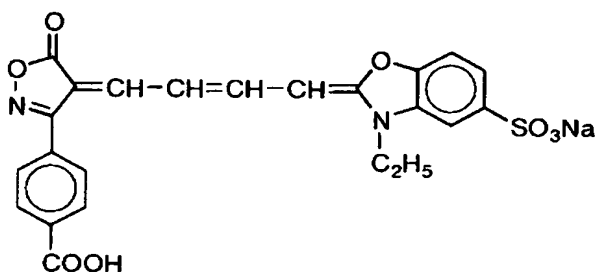
【0050】

【化10】

D-15

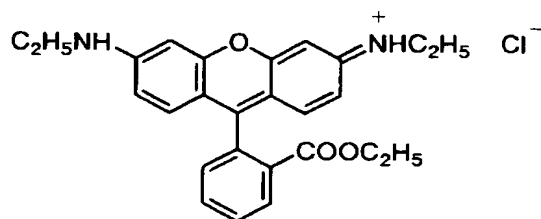


D-16



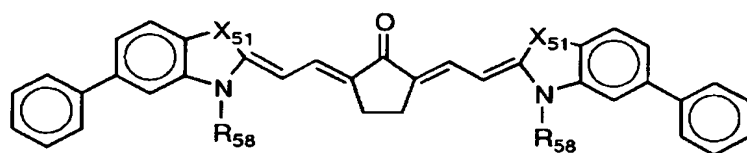
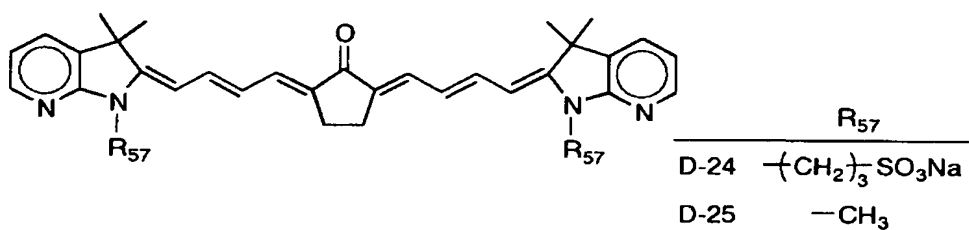
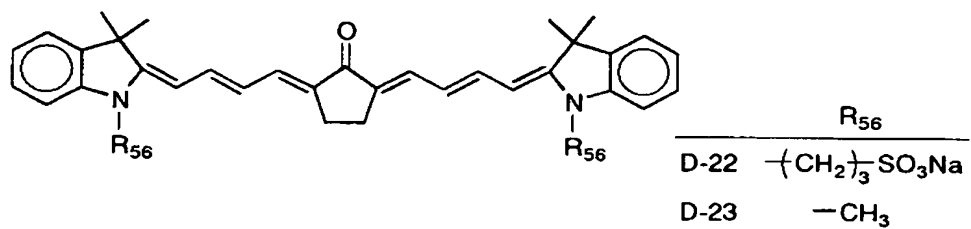
	n52
D-19	1
D-20	2

D-21



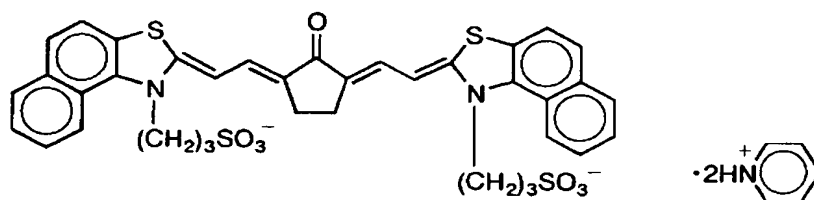
【0051】

【化 11】

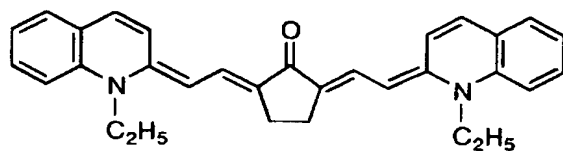


	X_{51}	R_{58}
D-26	S	$-CH_3$
D-27	S	$-(CH_2)_3SO_3^-$ HN^+
D-28	O	$-(CH_2)_3SO_3^-$ HN^+
D-29	O	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ Br^-

D-30



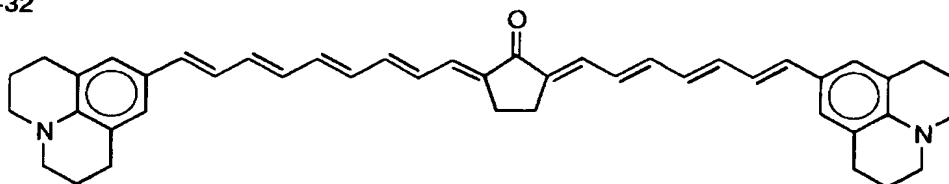
D-31



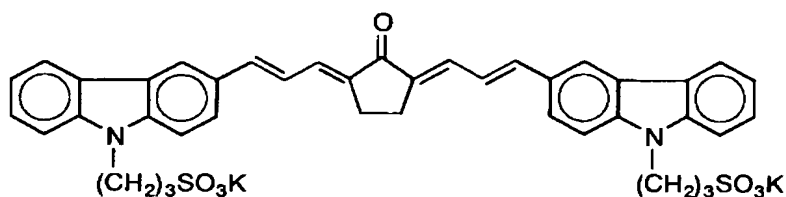
【0052】

【化 1 2】

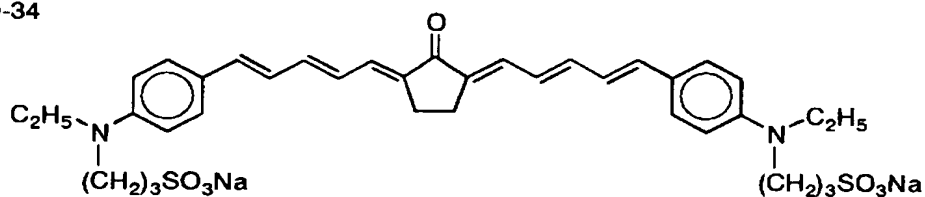
D-32



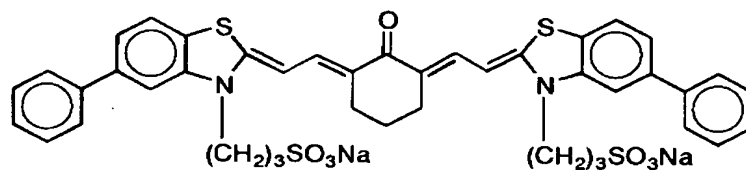
D-33



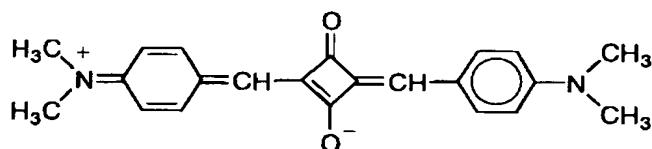
D-34



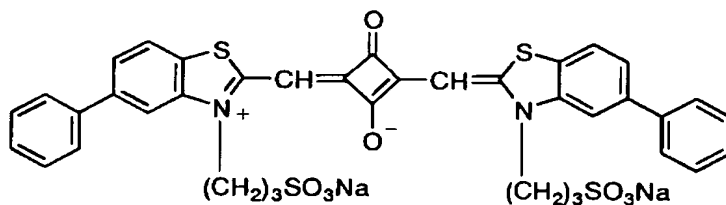
D-35



D-36



D-37



【0053】

本発明の化合物は、分子間会合状態を取るのであれば、溶液状態で使用されても膜状態で使用されても良い。

【0054】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】

[実施例 1]

[D-27の合成]

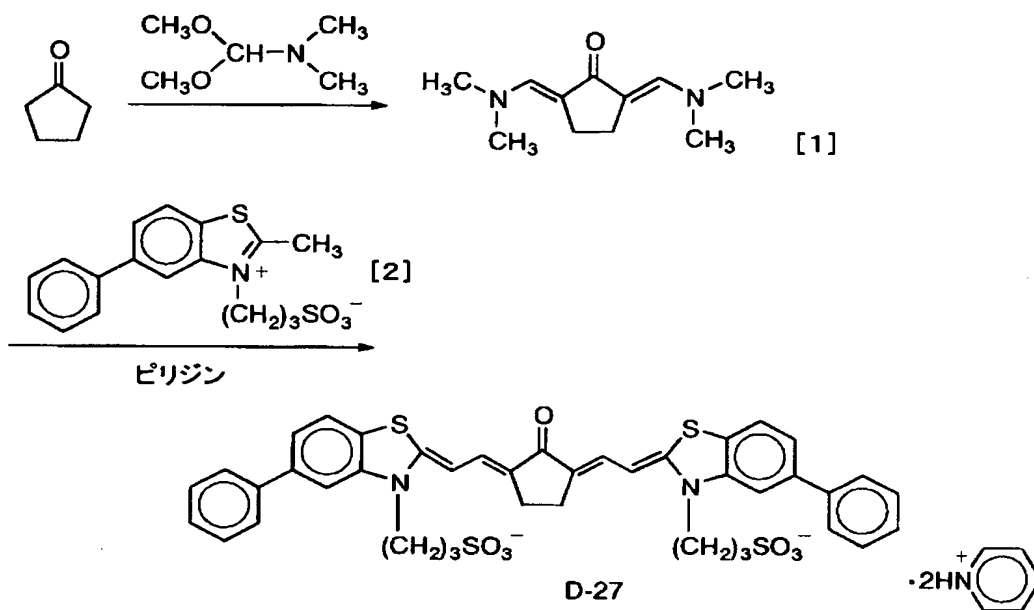
【0056】

本発明の化合物D-27は以下の方法により合成することができる。

【0057】

【化13】

D-27の合成例



【0058】

シクロペントノン33.6g (0.4mol)、DBN2ml、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール400gを5日間還流した。濃縮後アセトンを加えて冷却して結晶を口別し、冷アセトンで洗浄し、[1]の結晶32.4g (収率42%)を得た。

【0059】

[1] 0.78g (4mmol)、4級塩[2] 2.78g (8mmol)、ピリジン20mlを窒素雰囲気下暗所にて4時間還流した。冷却後酢酸エチルを加えて結晶を口別し、酢酸

エチルで洗浄した。結晶をメタノールに分散して口別し、目的のD-27の深青色結晶2.14g (収率56%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0060】

また、他の本発明の一般式(1)で表される化合物についてもD-27の合成法や、Tetrahedron. Lett., 42巻, 6129 頁, (2001年)等に記載の方法等に準じて合成することができる。

【0061】

[実施例2]

[D-1の合成]

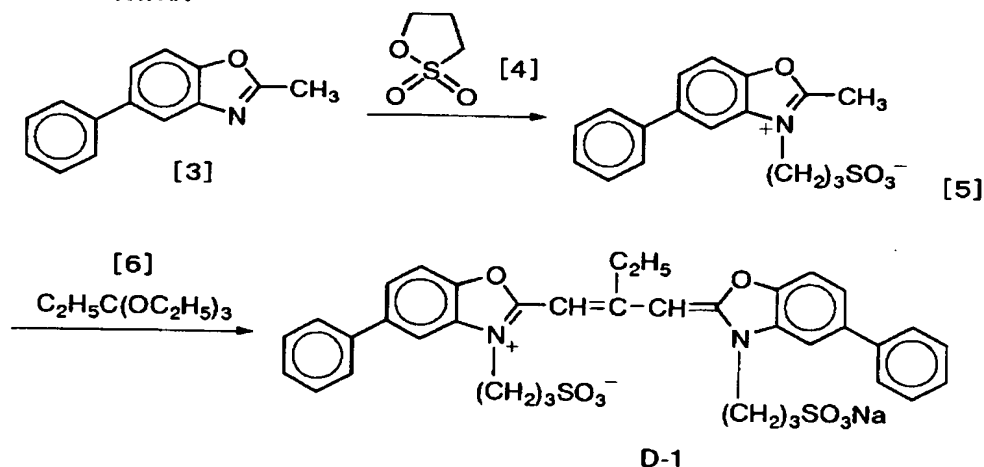
【0062】

本発明の化合物D-1は以下の方法により合成することができる。

【0063】

【化14】

D-1の合成例



【0064】

ベンゾオキサゾール[3] 52.25g (0.2mol)、プロパンサルトン[4] 45.75g (0.375 mol)を140℃にて4時間加熱攪拌した。冷却後アセトンを加えて結晶を口別し、アセトンで洗浄して4級塩[5] 70.42g (収率85%)を得た。

【0065】

4級塩[5] 66.2g (0.2mol)、オルソプロピオン酸トリエチル[6] 200ml、

ピリジン200ml、酢酸80mlを120℃にて1時間加熱攪拌した。冷却後、酢酸エチルで3回デカンテーション洗浄した。メタノール100mlに溶解して攪拌したところに、酢酸ナトリウム4.0g (50mmol) /メタノール20ml溶液を添加し、生じた結晶を口別した。さらにメタノールに分散して口別し、目的のD-1の朱色結晶31.36g (収率43.4%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0066】

また、他のシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素等についても、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊、D.M.Sturmer著、Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London等に記載の方法等に準じて合成することができる。

ただし、本発明の化合物の合成法はこれに限定されるわけではない。

【0067】

[実施例3]

[分子間会合状態の形成]

【0068】

D-1 2.89mgを水20mlに溶解し、D-1の 2×10^{-4} M水溶液 (A) を調製した。一方ゼラチン2gに水198gを加え、冷水で冷やしながら30分膨潤させ、45℃にて溶解させてゼラチン1wt%水溶液 (B) を調製した。

A 5mlとB 5mlを試験管に入れて混合して、ゼラチン0.5wt%・D-1 10^{-4} M水溶液を作成し25℃にて3時間放置した後、吸収スペクトルを測定した。同様操作をD-7についても行った。

D-1、D-7それぞれのゼラチン0.5wt%・ 10^{-4} M水溶液中の吸収 λ_{\max} 、 ϵ 及び、比較としてモノマー状態での λ_{\max} 、 ϵ を表1に記す。

表1より、ゼラチン水溶液系ではモノマー状態より λ_{\max} は長波長化した上、吸収は非常にシャープとなって ϵ は増加しており、D-1及びD-7は明らかにゼラチン水溶液系にていわゆる分子間J会合状態を形成できていることがわかる。

【0069】

【表1】

表1

試料	化合物	溶媒	色素濃度	吸収 λ_{\max}	ϵ	存在状態
101	D-1	ゼラチン0.5wt%水溶液	10^{-4}M	542nm	335000	J会合
102	//	メタノール	10^{-4}M	504	152000	モノマー
103	D-7	ゼラチン0.5wt%水溶液	10^{-4}M	481	230000	J会合
104	//	DMSO	10^{-4}M	449	85600	モノマー

【0070】

[実施例4]

[2光子吸収断面積の評価方法]

【0071】

本発明の化合物の2光子吸収断面積の評価は、M. A. Albota et al., Appl. Opt. 1998年, 37巻, 7352頁. 記載の方法を参考に行った。2光子吸収断面積測定用の光源には、Ti:sapphireパルスレーザー（パルス幅：100fs、繰り返し：80MHz、平均出力：1W、ピークパワー：100kW）を用い、700nmから1000nmの波長範囲で2光子吸収断面積を測定した。また、基準物質としてローダミンBおよびフルオレセインを測定し、得られた測定値をC. Xu et al., J. Opt. Soc. Am. B 1996年, 13巻, 481頁. に記載のローダミンBおよびフルオレセインの2光子吸収断面積の値を用いて補正することで、各化合物の2光子吸収断面積を得た。2光子吸収測定用の試料には、実施例3で作成したゼラチン0.5wt%・D-1 10^{-4}M 水溶液（分子間J会合状態、試料101）、及びゼラチン0.5wt%・D-7 10^{-4}M 水溶液（分子間J会合状態、試料103）及びそれらの比較としてモノマー状態の溶液（試料102、104）を用いた。

【0072】

本発明の化合物の分子間会合状態及びその比較モノマー状態の2光子吸収断面積を上記方法にて測定し、得られた結果をGM単位で表2に示した（ $1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s} / \text{photon}$ ）。なお、表中に示した値は測定波長範囲内での2光子吸収断面積の最大値である。

【0073】

【表2】

表2

試料	化合物	溶媒	存在状態	2光子吸収 断面積/GM	備考
101	D-1	ゼラチン0.5wt%水溶液	J会合	6280	本発明
102	//	メタノール	モノマー	891	比較例
103	D-7	ゼラチン0.5wt%水溶液	J会合	280	本発明
104	//	DMSO	モノマー	19	比較例

【0074】

表2より、分子間会合状態とすることにより、モノマー状態に対して格段に大きい2光子吸収断面積が得られることが明らかである。

【0075】

[実施例5]

[2光子発光強度の評価方法]

【0076】

実施例4の試料101に、Nd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを照射して得られる発光スペクトルを測定し、得られた発光スペクトルの面積から非共鳴2光子発光強度を求めた。

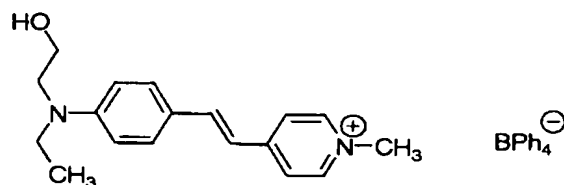
【0077】

比較試料1：強い2光子発光を発する化合物として国際公開（W09709043）に記載の化合物（下記化合物）0.0059gを100mLのアセトニトリルに溶解させて 1×10^{-4} Mの溶液を調製した。

【0078】

【化15】

比較化合物：W09709043記載の"dye1"



【0079】

試料101および比較試料1に、それぞれNd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスと同条件で照射し、非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積（非共鳴2光子発光強度）を、比較試料1の値を1としたときの相対比で表3に示した。

【0080】

【表3】

表3

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料	D-1	5.8
比較試料1	WO9709043 記載の"dye 1"	1

【0081】

表3に示したように、従来の材料をはるかに陵駕する良好な特性が得られた。

【0082】

【発明の効果】

本発明の化合物の分子間会合状態を用いることで、従来よりもはるかに強い非共鳴2光子吸収及び2光子発光を示す非共鳴2光子吸収発光材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 効率良く 2 光子を吸収する、すなわち 2 光子吸収断面積の大きな有機材料を提供する。

【解決手段】 分子間会合状態にて非共鳴 2 光子吸収を行う非共鳴 2 光子吸収化合物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 3 7 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社